

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27185 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 63/66

Michael [US/US]; 7218 Franklin Road, Bloomfield, MI 48301 (US). DINSCH, Stefan [DE/DE]; Rosa-Luxemburg-Str. 3, 01993 Schipkau (DE). ROTERMUND, Inge [DE/DE]; Am Haag 5, D-01990 Ortrand (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09628

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Oktober 2000 (02.10.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 49 091.0 12. Oktober 1999 (12.10.1999) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Str. 40, 49179 Ostercappeln (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Str. 16, 67098 Bad Dürkheim (DE). TISCHER, Gerlinde [DE/DE]; Jägerstr. 11, 01945 Ruhland (DE). HARRE, Kathrin [DE/DE]; Silcherstr. 4, 01109 Dresden (DE). BAUM, Eva [DE/DE]; Ruhlander Str. 123, 01987 Schwarzheide (DE). OSTROWSKI, Thomas [DE/DE]; Waldenburgerstrasse 162, 44581 Castrop-Rauxel (DE). LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Freisenbrock 61, 48366 Laer (DE). PRETZSCH, Regina [DE/DE]; Strasse des Aufbaus 3, 01987 Schwarzheide (DE). PCOLINSKI,

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/27185 A2

(54) Title: POLYESTER-POLYETHER BLOCK COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: POLYESTER-POLYETHERBLOCKCOPOLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to polyester-polyether block copolymers which can be produced by the catalytically induced attachment of alkylene oxides to H functional starting materials. Said copolymers are characterised in that polyester alcohols are used as the H functional starting materials and multi-metal cyanide compounds are used as the catalysts.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Polyester-Polyetherblockcopolymer, herstellbar durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, dass als H-funktionelle Startsubstanzen Polyesteralkohole und als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen eingesetzt werden.

Polyester-Polyetherblockcopolymere

Beschreibung

5

Gegenstand der Erfindung sind Hydroxylgruppen enthaltende Polyester-Polyether-Blockcopolymere, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Polyurethanen.

- 10 Polyurethane werden in großen Mengen hergestellt. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, insbesondere Polyetheralkoholen und/oder Polyesteralkoholen. Für verschiedene
- 15 Anwendungsfälle wäre es vorteilhaft, sowohl Ethergruppen als auch Estergruppen in das Polyurethan einzubauen. Auf Grund der Unverträglichkeit von Polyetheralkoholen und Polyesteralkoholen untereinander ist es jedoch kaum möglich, diese beiden Verbindungen nebeneinander in Polyurethan-Rezepturen einzusetzen.
- 20 Eine Möglichkeit, diesem Nachteil abzuweichen, wäre der Einsatz von Polyolen, die beide Gruppierungen im Molekül enthalten. In EP-A-671 424 wird ein Verfahren zur Herstellung von Ether- und Estergruppen enthaltenden Polyolen durch Umsetzung von Polyetheralkoholen mit mehrfunktionellen Carbonsäuren beschrieben. Nach-
- 25 teilig bei diesem Verfahren ist jedoch, daß bereits bei der Herstellung die Viskosität sehr stark ansteigt und die entstehenden Produkte eine hohe Viskosität und hohe Molekulargewichte aufweisen.
- 30 Für die übliche Herstellung von Polyetheralkoholen durch basenkatalysierte oder säurekatalysierte Alkylenoxidaddition können derzeit nur Starter verwendet werden, die gegenüber der eingesetzten Base, in der Regel Kaliumhydroxid oder Lewis-Säuren, stabil sind. Übliche Starter sind beispielsweise Glycerin,
- 35 Zucker, Glykol. Polyesterole können aufgrund der gegenüber wäßrigen Basen und Säuren instabilen Esterbindung nicht als Starter eingesetzt werden.

- Die basen- oder säurekatalysierte Alkylenoxid-Addition an Polyesteralkohole würde zu einer Spaltung der Polyesterolkette und zur Verseifung des Polyesterpolyols bis hin zu seinen Ausgangskomponenten führen, d.h. es könnte bei der sich anschließenden Alkylenoxidaddition nicht die gewünschte Blockstruktur erhalten werden. Die so entstandenen Polyester-Polyetherpolyol-Spalt-
- 45 produkte sind nur schwer zu reproduzieren und weisen keine definierte Blockstruktur auf.

Es wäre jedoch wünschenswert, Polyole mit Ethergruppen und Estergruppen im Molekül bereitzustellen, die nach einfachen Verfahren herzustellen sind und nicht die Nachteile der Umsetzungsprodukte von Polyetheralkoholen mit mehrfunktionellen Carbonsäuren aufweisen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei Verwendung von Multimetallcyanidverbindungen, sogenannte DMC-Katalysatoren, zur Polymerisation von Alkylenoxiden, Polyesterole als Startsubstanzen eingesetzt werden können, ohne daß es zu einer Spaltung der Estergruppen in den Polyesterolen kommt.

Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Polyester-Polyetherblockcopolymere, herstellbar durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, wobei als H-funktionelle Startsubstanzen Polyesteralkohole und als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen eingesetzt werden. Die so erhaltenen Produkte enthalten vorzugsweise Hydroxylgruppen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Polyester-Polyetherblockcopolymere sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung mit Polyisocyanaten.

Überraschenderweise gelingt die definierte Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere durch Addition von Alkylenoxiden an Polyesteralkohole unter Verwendung von Multimetallcyanid-Katalysatoren ohne Rückspaltung der Polyesteralkohole und sonstige Nebenreaktionen. Die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere weisen eine enge Molgewichtsverteilung und einen geringen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen auf.

Die als Einsatzprodukte zur Herstellung der Polyester-Polyetherblockcopolymere verwendeten Polyesteralkohole können nach den hierfür üblichen Verfahren hergestellt werden.

Zumeist werden die als Einsatzprodukte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere verwendeten Polyesteralkohole durch Polykondensation von mindestens difunktionellen Carbonsäuren mit mindestens difunktionellen Alkoholen hergestellt. Die Polyesterole können auch durch Polykondensation oder -addition von aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Carbonsäurederivaten mit aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Alkoholen hergestellt werden.

Als Carbonsäurederivate werden bevorzugt Verbindungen mit mindestens zwei Carboxylgruppen, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure und/oder deren Anhydride und/oder deren Säurechloride verwendet.

Als Alkohole werden bevorzugt Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, wie Butandiol, Neopentylglykol, Pentandiol, Hexandiol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glyzerin, Ethylenglykol und ihre höheren Homologen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol und ihre höheren Homologen, wie Dipropylenglykol und Tripropylenglykol verwendet.

Ebenfalls können Hydroxycarbonsäuren und/oder deren Derivate wie Lactone mit sich selber und/oder mit den genannten Carbonsäurederivaten und/oder Alkoholen umgesetzt werden. Beispielhaft zu nennen sind Glykolsäure, Milchsäure, Hydroxypropionsäure, Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure.

Als Startsubstanz besonders bevorzugte Polyesteralkohole sind solche auf Basis von Adipinsäure und/oder Phthalsäureanhydrid und Monoethylenglykol, Diethylenglykol und/oder Triethylenglykol, Monopropylenglykol und/oder Dipropylenglykol und/oder Tripropylenglykol.

Neben den genannten Säuren eignen sich ebenso Fettsäurederivate, insbesondere dimere Fettsäurederivate, wie sie beispielsweise von der Firma UNICHEMA unter dem Namen Pripol® vertrieben werden, Derivate auf der Basis von Rizinusöl und Polyhydroxyfettsäure, wie beispielsweise Polyhydroxyfettsäure PHF 110 von der Firma Harburger Fettchemie. Weiterhin geeignet sind α,β -ungesättigte Carbonsäuren, insbesondere hydroxyfunktionalisierte α,β -ungesättigte Carbonsäuren.

Neben der direkten Umsetzung sind auch Varianten der Veresterung bzw. Umesterung bekannt.

Gegebenenfalls können in geringen Mengen monofunktionale Alkohole oder Carbonsäuren bei der Synthese mitverwendet werden.

Darüber hinaus können die Carbonsäuren und Alkohole gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen wie Alkyl-, Aryl-, Amino-, Sulfonat-, Thio-, Phosphonat-, Acrylatgruppen besitzen.

Bevorzugt zur Herstellung der Polyesterole ist die Umsetzung von Alkoholen mit freien Carbonsäuren. Üblicherweise führt man die Polykondensationsreaktion bei Temperaturen von 140 bis 250°C unter Normaldruck oder vermindertem Druck durch. Gegebenenfalls werden

5 die Umsetzungen katalysiert, vorzugsweise unter Verwendung von Säuren, Lewis-Säuren und Metallsalzen, insbesondere von Titan- und/oder Zinn enthaltenden Veresterungskatalysatoren, beispielsweise n-Butyltitanat, Zinn-II-octoat oder Zinndilaurat. Dabei wird die Destillation des Reaktionswassers vorzugsweise solange

10 durchgeführt, bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl von <10 mgKOH/g, besonders bevorzugt <3 mgKOH/g und insbesondere <1 mgKOH/g aufweist. Prinzipiell ist auch der Einsatz von Polyesteralkoholen mit höheren Säurezahlen möglich da die überschüssigen Säuregruppen mit den Alkylenoxiden reagieren. In

15 einer weiteren Ausführungsform kann die Reaktion unter Inertgas, wie Stickstoff oder Argon, durchgeführt werden, um Produktverfärbungen durch Oxidationsprodukte zu verhindern. Je nach Verwendung der Polyesterpolyole wiesen diese eine Hydroxylzahl von 0,5 bis 500 mgKOH/g, bevorzugt zwischen 10 bis 400 mgKOH/g,

20 und insbesondere zwischen 30 bis 300 mgKOH/g, auf.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung von Polyesterolen und deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethanschaumstoffen, wird beispielsweise im

25 Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane" 3. Auflage 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl-Hanser-Verlag, München) gegeben.

Sollen die erfindungsgemäßen Polyesterol-Polyetherblockcopolymere

30 zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen verwendet werden, so werden zu ihrer Herstellung besonders bevorzugt Polyesteralkohole, die eine Viskosität im Bereich von 1000 bis 40000 mPa*s bei 25°C aufweisen, eingesetzt. Insbesondere werden Polyesterole auf Basis von Propylenglykol und/oder Ethylenglykol

35 und/oder deren höheren Homologen verwendet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere erfolgt durch Anlagerung von Alkylenoxiden an die Polyesteralkohole unter Verwendung von Multimetallcyanid-Katalysatoren.

40

Als Alkylenoxide können beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan (Propylenoxid), 1,2-Methyl-1,2-ethoxypropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan (Butylenoxid), 1,2-Methyl-3-ethoxybutan,

45 1,2-Epoxypentan, 1,2-Methyl-3-ethoxypentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxynonan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, Styroloxid, 1,2-Epoxycyclo-

pentan, 1,2-Epoxy cyclohexan, (2,3-Epoxypropyl)benzol, Vinyl-oxiran, 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan, 2,3-Epoxypropylmethylether, 2,3-Epoxypropylethylether, 2,3-Epoxypropylisopropylether, 2,3-Epoxy-1-propanol, (3,4-Epoxybutyl)stearat, 4,5-Epoxy-pentyl-
 5 acetat, 2,3-Epoxypropylpropanmethacrylat, 2,3-Epoxypropylpropanacrylat, Glycidylbutyrat, Methylglycidat, Ethyl-2,3-epoxybutanoat, 4-(Tri-methylsilyl)butan-1,2-epoxid, 4-(Triethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 3-(Perfluoromethyl)propenoxid, 3-(Perfluoroethyl)propenoxid, 3-(Perfluorobutyl)propenoxid, 4-(2,3-Epoxypropyl)morpholin,
 10 1-(Oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-on, sowie deren beliebige Mischungen untereinander, eingesetzt werden.

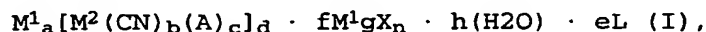
Vorzugsweise eingesetzt werden Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie Mischungen daraus.

15

Alkylenoxide können einzeln in Form von sogenannten Blöcken und bei Verwendung von mehr als zwei verschiedenen Alkylenoxiden in jedem beliebigen Mischungsverhältnis als Mischungblöcke angelagert werden. Darüber hinaus kann das Alkylenoxidmischungs-
 20 verhältnis sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich während der Synthese variiert werden.

Als Multimetallcyanidkatalysatoren werden zumeist solche der allgemeinen Formel (I) eingesetzt,

25



wobei

30 M1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺,

M2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺,
 35 Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺

bedeuten und M1 und M2 gleich oder verschieden sind,

40 A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid,
 45 Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile und Sulfide,

5 bedeuten, sowie

a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektro-neutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

10 e die Koordinationszahl des Liganden,

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

15

bedeuten.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wäßrige Lösung eines wasser-
20 löslichen Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung einer Hexacyano-metallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, vereinigt und dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblock-copolymere werden die Polyesteralkohole zunächst mit dem Katalysator vermischt und zu dieser Mischung das Alkylenoxid beziehungsweise die Mischung der Alkylenoxide dosiert. Um die Mischbarkeit des Alkylenoxids in höherviskosen Polyestern und
30 damit die Alkoxidation zu verbessern, werden der Reaktionsmischung gegebenenfalls Lösemittel, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Aceton, 2-Methylpentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylformamid, zugesetzt.

35 Die Umsetzung der Polyesteralkohole mit den Alkylenoxiden wird vorzugsweise bei Drücken im Bereich von 1 bis 20 bar, insbesondere zwischen 2 bis 10 bar, und Temperaturen im Bereich von 60 bis 150°C, insbesondere zwischen 80 bis 130°C, durchgeführt. Weiterhin bevorzugt wird die Herstellung unter Schutzgas-
40 atmosphäre, insbesondere unter Stickstoff- und/oder Argon-atmosphäre, durchgeführt. Nach Beendigung der Alkylenoxidzugabe schließt sich zumeist eine Nachreaktionsphase an, um eine vollständige Umsetzung der Alkylenoxide zu erreichen. Danach erfolgt die Aufarbeitung der Polyester-Polyetherblockcopolymere.

45

Nebenverbindungen, wie nicht umgesetzte Monomere und leicht flüchtige Verbindungen können nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Methoden, entfernt werden, wie beispielsweise durch Destillation, Aufarbeitung mittels eines Dünnschichtverdampfers,

5 Stickstoff- und/oder Wasserdampfstripping.

Gegebenenfalls können Schwebstoffe und Feststoffe durch verschiedene, dem Fachmann bekannte Methoden, wie beispielsweise Zentrifugieren oder Filtration, aus dem Reaktionsgemisch entfernt

10 werden.

Bei bestimmten Anwendungen der erfindungsgemäßen Polyester-Polyether-Copolymeren kann der Katalysator auch im Endprodukt verbleiben.

15

Die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymeren können vorzugsweise zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von Polyurethan-Hartschaumstoffen, Polyurethan-Weichschaumstoffen und zu thermoplastischen Polyurethanen, verwendet werden. Die

20 Herstellung der Polyurethane erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzung der Polyole mit Polyisocyanaten. Je nach den angestrebten Eigenschaften der Polyurethane ist es möglich, die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymeren allein oder gemeinsam mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei mit

25 Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen einzusetzen. Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, die gemeinsam mit den erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymeren mit Polyisocyanaten umgesetzt werden können, gehören die Polyetheralkohole, Polyesteralkohole, sowie gegebenenfalls zwei- oder multifunktionelle Alkohole und
30 Amine mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 1000 g/mol, sogenannte Kettenverlängerer und Vernetzer. Weiterhin können Katalysatoren, Treibmittel sowie die üblichen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe eingesetzt werden.

35

Derartige Verbindungen sowie Verfahren zur Herstellung der Polyurethane werden beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane" 3. Auflage 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl-Hanser-Verlag, München) beschrieben.

40

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymeren die Verträglichkeit zwischen Polyesterolen und Polyetherolen erhöhen. Üblicherweise phasenseparieren sich Mischungen aus Polyesterolen und Polyetherolen,

45 so daß solche Mischung in der Technik nur sehr selten verarbeitet werden können. Die Entmischungen führen zu Inhomogenitäten im Schaum, wie Schlierenbildung, Rißbildung an der Phasengrenze.

Solche Schäume sind nicht brauchbar. Überraschenderweise sind Mischungen aus Polyesteralkoholen und Polyetheralkoholen phasenstabil, wenn zusätzlich mindestens ein erfindungsgemäßes Polyester-Polyetherblockcopolymer als Phasenvermittler verwendet

5 wird. Derartige Mischungen sind homogen und lassen sich problemlos zu Polyurethanen verarbeiten. Insbesondere bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen werden bei der Verwendung derartiger Mischungen sehr gleichmäßige und feinzellige Schäume erhalten.

10

Weiterhin sind die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymeren hergestellten Schaumstoffe in der Regel gut flammkaschierbar.

15 Daneben können die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymeren auch außerhalb der Polyurethanchemie eingesetzt werden. Mögliche Einsatzgebiete sind hierbei als Vernetzungskomponente in Harzen, wie Epoxidharzen, Polyesterharzen, als Tenside oder als Phasenvermittler in Polymerblends. Weiterhin

20 können die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymeren auch als thermoplastische Polymere eingesetzt werden. Hierzu kommen insbesondere Polyester-Polyetherblockcopolymeren zur Anwendung, die in ihrem Molekül keine freien funktionellen Gruppen aufweisen.

25

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymeren durch Umsetzung mit weiteren Verbindungen funktionalisiert werden, wie beispielsweise durch Umsetzung mit Epichlorhydrin und α,β -ungesättigten Verbindungen wie beispielsweise

30 weise Acrylsäure und Methacrylsäure.

Die mit α,β -ungesättigten Verbindungen funktionalisierten Polyester-Polyetherblockcopolymeren können durch verschiedene, dem Fachmann bekannte Methoden vernetzt werden.

35

Beispiele - Herstellung der Polyester-Polyetherblockcopolymeren

Beispiel 1: Herstellung des Polyesterols A

40 In einem Laborrührreaktor wurden 216 g Monopropylenglykol (2,84 Mol) mit 377 g Adipinsäure (2,58 Mol) versetzt und bis zur vollständigen Verflüssigung des Reaktionsgemisches auf 130°C aufgeheizt. Unter weiterer Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 200°C wurden 93 ml Reaktionswasser unter Normaldruck destillativ

45 entfernt. Danach wurden 10 ppm n-Butyltitanat als Katalysator zugesetzt. Bei einer Säurezahl von weniger als 2 mgKOH/g wurde

die Reaktion beendet. Das entstandene klare Polyesterol A wies folgende Kennzahlen auf:

- Hydroxylzahl = 55,5 mgKOH/g
5 Säurezahl = 1,83 mgKOH/g
Viskosität = 1060 mPa·s bei 75°C
Wassergehalt = 0,039 %

Beispiel 2: Herstellung des Polyesterols B

10

In einem Laborrührreaktor wurden 798 g Diethylenglykol (7,53 Mol) mit 897 g Adipinsäure (6,14 Mol) versetzt und bis zur vollständigen Verflüssigung des Reaktionsgemisches auf 130°C aufgeheizt. Unter weiterer Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 200°C

- 15 wurden 197 ml Reaktionswasser unter Normaldruck destillativ entfernt danach 10 ppm n-Butyltitanat als Katalysator zugesetzt. Bei einer Säurezahl von weniger als 2 mgKOH/g wurde die Reaktion beendet. Das entstandene klare Polyesterol B wies folgende Kennzahlen auf:

20

Hydroxylzahl = 227 mg KOH/g
Säurezahl = 0,35 mg KOH/g
Viskosität = 60 mPa·s bei 75°C
Wassergehalt = 0,024 %

25

Beispiel 3: Herstellung des DMC-Katalysators

- 479,3 g einer wäßrigen Zinkacetat-Lösung (13,38 g Zinkacetat-Dihydrat und 2,2 g Pluronic® PE 6200 (BASF Aktiengesellschaft) gelöst in 150 g Wasser) wurden auf 50°C temperiert. Unter Rühren (Schraubenrührer, Rührenergieeintrag: 1 W/l) wurde anschließend innerhalb von 20 min eine wäßrige Hexacyanocobaltatsäure-Lösung (Cobaltgehalt: 9 g/l, 1,5 Gew.-% Pluronic® PE 6200 bezogen auf die Hexacyanocobaltatsäure-Lösung) zudosiert. Nach vollständiger
35 Dosierung der Hexacyanocobaltatsäure wurde weitere 5 min bei 50°C weitergerührt. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 40°C gesenkt.

- Der gefällte Feststoff wurde über eine Druckfilternutsche von
40 der Flüssigkeit abgetrennt und mit Wasser gewaschen.

Der wasserfeuchte Filterkuchen wurde anschließend in soviel Wasser dispergiert, daß eine 5 gew.-%ige Multimetallcyanidsuspension entstand.

45

Beispiel 4: Herstellung eines Polyester-Polyetherblockcopolymers

In einem 250-ml-Rührautoklaven wurden in 130 g Polyesterol A 2,0 g des DMC-Katalysators gemäß Beispiel 3 bei 110°C dispergiert.

- 5 Danach wurde die Suspension 2 Stunden bei 3 mbar evakuiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 10 bar Stickstoff-überdruck inertisiert. Bei einem Autoklavendruck von 0,5 bar Stickstoff und einer Temperatur von 130°C erfolgte danach die Zugabe von 70 g Propylenoxid mit einem Stickstoffvordruck von
- 10 10 bar innerhalb 5 Minuten. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch bei einem Unterdruck von 5 mbar und einer Temperatur von 100°C entgast und anschließend erfolgte Aufarbeitung durch Filtration. Das erhaltene Produkt wies folgende Kenndaten auf:

- 15 Hydroxylzahl = 35,9 mg KOH/g
Säurezahl = 0,1 mg KOH/g
Viskosität = 750 mPa·s bei 75°C
M_w = 3.100 g/mol

20 Beispiel 5: Herstellung eines Polyester-Polyetherblockcopolymers

In einem 250-ml-Rührautoklaven wurden in 130 g Polyesterol B 1,0 g des DMC-Katalysators gemäß Beispiel 3 bei 110°C dispergiert. Danach wurde die Suspension 2 Stunden bei 3 mbar evakuiert.

- 25 Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 10 bar Stickstoff-überdruck inertisiert. Danach erfolgte die Zugabe von 70 g Propylenoxid bei einer Temperatur von 130°C. Nach 3 Stunden wurde das Reaktionsgemisch bei einem Unterdruck von 4 mbar und bei einer Temperatur von 90°C entgast. Das erhaltene Produkt wies folgende
- 30 Kenndaten auf:

- Hydroxylzahl = 148,1 mg KOH/g
Säurezahl = 0,2 mg KOH/g
Viskosität = 40 mPa·s bei 75°C
- 35 M_w = 756 g/mol

Beispiel 6: Herstellung eines Polyurethan-Blockweichschaumstoffes

- 400 g Lupranol® 2080, ein Polyetherol der Firma BASF mit einer
- 40 Hydroxylzahl von 48 mgKOH/g und 400 g Lupraphen® 8190, ein Polyesterol der Firma BASF mit einer Hydroxylzahl von 61 mgKOH/g, und 200 g des Polyetherols gemäß Beispiel 4 wurden mit einem Rührer innig vermischt. Die erhaltene leicht trübe Dispersion zeigte auch nach mehr als 50 Tagen keine Phasenseparation.

1000 g dieser Polyolmischung wurden mit 38 g Wasser, 10 g Tegostab® BF 2370 (Silikonstabilisator der Firma Goldschmidt AG), 0,12 g Lupragen® N201, 0,4 g Lupragen® N206 (Aminkatalysatoren der Firma BASF Aktiengesellschaft) und 2,0 g Kosmos® 29 (Zinn-
5 katalysator der Firma Goldschmidt AG) mit einem Rührer vermischt. Danach wurde 491,9 g Lupranat® T80 A, ein 2,4-/2,6-Toluylendiisocyanatgemisch der Firma BASF Aktiengesellschaft unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung in eine offene Kastenform (400 x 400 x 400 mm) vergossen, worin sie zum Polyurethan-Schaum-
10 stoff ausschäumte. Es wurde ein feinzelliger, homogener und offenzelliger Weichschaum erhalten.

15

20

25

30

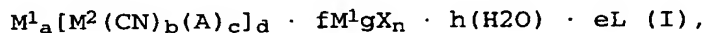
35

40

45

Patentansprüche

1. Polyester-Polyetherblockcopolymere, herstellbar durch
 5 katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß als H-funktionelle Startsubstanzen Polyesteralkohole und als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen eingesetzt werden.
- 10 2. Polyester-Polyetherblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesteralkohole durch Umsetzung von mehrfunktionellen Alkoholen mit mehrfunktionellen Carbon-
 säuren hergestellt werden.
- 15 3. Polyester-Polyetherblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesteralkohole ein Molekulargewicht M_w im Bereich zwischen 250 und 200000 aufweisen.
4. Polyester-Polyetherblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch
 20 gekennzeichnet, daß als Multimetallcyanidkatalysatoren solche der allgemeinen Formel (I)



25 wobei

M1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
 Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺,
 Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺,

30

M2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
 Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺,
 Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺

35 bedeuten und M1 und M2 gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

40

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

45

- L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile und Sulfide,
- 5 bedeuten, sowie
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und
- 10 e die Koordinationszahl des Liganden,
- f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
- h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
- 15 bedeuten,
- eingesetzt werden.
- 20 5. Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder beliebige Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden.
- 25 6. Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Ethergruppen zu Estergruppen im Molekül im Bereich zwischen 0,01 und 100 liegt.
7. Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach Anspruch 1, dadurch
- 30 gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht M_w im Bereich zwischen 300 und 300.000 liegt.
8. Verfahren zur Herstellung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß an mindestens
- 35 ein Polyesteralkohol im Beisein eines Multimetallcyanidkatalysators mindestens ein Alkylenoxid angelagert wird.
9. Verwendung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Polyolkomponente zur Herstellung
- 40 von Polyurethanen.
10. Verwendung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Verträglichkeitsvermittler zwischen Polyetheralkoholen und Polyesteralkoholen in Polyurethansystemen.
- 45

11. Verwendung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Vernetzungskomponente in Harzen, wie Epoxidharzen, Polyesterharzen.
- 5 12. Verwendung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Tenside.
13. Verwendung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Phasenvermittler in Polymerblends.
- 10 14. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Iso-
- 15 cyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen Polyester-Polyetherblockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 eingesetzt werden.
15. Lagerstabile Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanen, enthaltend mindestens einen Polyetheralkohol und mindestens einen Polyesteralkohol, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verträglichkeitsvermittler mindestens ein Polyester-Polyetherblockcopolymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.
- 20 16. Polyurethane, herstellbar nach Anspruch 14.
- 25

30

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27185 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 63/66 48301 (US). DINSCH, Stefan [DE/DE]; Rosa-Luxemburg-Str. 3, 01993 Schipkau (DE). ROTERMUND, Inge [DE/DE]; Am Haag 5, D-01990 Ortrand (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09628
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. Oktober 2000 (02.10.2000)
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 49 091.0 12. Oktober 1999 (12.10.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Str. 40, 49179 Ostercappeln (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Str. 16, 67098 Bad Dürkheim (DE). TISCHER, Gerlinde [DE/DE]; Jägerstr. 11, 01945 Ruhland (DE). HARRE, Kathrin [DE/DE]; Silcherstr. 4, 01109 Dresden (DE). BAUM, Eva [DE/DE]; Ruhlander Str. 123, 01987 Schwarzheide (DE). OSTROWSKI, Thomas [DE/DE]; Waldenburgerstrasse 162, 44581 Castrop-Rauxel (DE). LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Freisenbrock 61, 48366 Laer (DE). PRETZSCH, Regina [DE/DE]; Strasse des Aufbaus 3, 01987 Schwarzheide (DE). PCOLINSKI, Michael [US/US]; 7218 Franklin Road, Bloomfield, MI
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 6. Dezember 2001
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/27185 A3

(54) Title: POLYESTER-POLYETHER BLOCK COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: POLYESTER-POLYETHERBLOCKCOPOLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to polyester-polyether block copolymers which can be produced by the catalytically induced attachment of alkylene oxides to H functional starting materials. Said copolymers are characterised in that polyester alcohols are used as the H functional starting materials and multi-metal cyanide compounds are used as the catalysts.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Polyester-Polyetherblockcopolymere, herstellbar durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, dass als H-funktionelle Startsubstanzen Polyesteralkohole und als Katalysatoren Multimetalcyanidverbindungen eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G63/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 821 019 A (BASF AG) 28 January 1998 (1998-01-28) example 5	1-3
X	US 3 849 515 A (MULLER E) 19 November 1974 (1974-11-19) examples 4,8	1-3
X	US 3 652 713 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 28 March 1972 (1972-03-28) examples 1-22	1-3
A	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9 September 1998 (1998-09-09) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 2001

Date of mailing of the international search report

20/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Kuzenko, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0821019 A	28-01-1998	DE 19630283 A CA 2210796 A	29-01-1998 26-01-1998
US 3849515 A	19-11-1974	DE 2210839 A BE 796397 A ES 412358 A FR 2175151 A GB 1388103 A IT 979711 B JP 1078552 C JP 49006084 A JP 56022897 B NL 7303138 A	20-09-1973 07-09-1973 01-01-1976 19-10-1973 19-03-1975 30-09-1974 25-12-1981 19-01-1974 28-05-1981 11-09-1973
US 3652713 A	28-03-1972	CA 938392 A DE 2006810 A FR 2052284 A GB 1254265 A NL 7002223 A,B	11-12-1973 24-09-1970 09-04-1971 17-11-1971 20-08-1970
EP 0862947 A	09-09-1998	DE 19709031 A CA 2228651 A JP 10277398 A	10-09-1998 06-09-1998 20-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09628

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G63/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 821 019 A (BASF AG) 28. Januar 1998 (1998-01-28) Beispiel 5	1-3
X	US 3 849 515 A (MULLER E) 19. November 1974 (1974-11-19) Beispiele 4,8	1-3
X	US 3 652 713 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 28. März 1972 (1972-03-28) Beispiele 1-22	1-3
A	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9. September 1998 (1998-09-09) Anspruch 1	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/08/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Von Kuzenko, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09628

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0821019 A	28-01-1998	DE 19630283 A CA 2210796 A	29-01-1998 26-01-1998
US 3849515 A	19-11-1974	DE 2210839 A BE 796397 A ES 412358 A FR 2175151 A GB 1388103 A IT 979711 B JP 1078552 C JP 49006084 A JP 56022897 B NL 7303138 A	20-09-1973 07-09-1973 01-01-1976 19-10-1973 19-03-1975 30-09-1974 25-12-1981 19-01-1974 28-05-1981 11-09-1973
US 3652713 A	28-03-1972	CA 938392 A DE 2006810 A FR 2052284 A GB 1254265 A NL 7002223 A,B	11-12-1973 24-09-1970 09-04-1971 17-11-1971 20-08-1970
EP 0862947 A	09-09-1998	DE 19709031 A CA 2228651 A JP 10277398 A	10-09-1998 06-09-1998 20-10-1998